

Prior Art:**for Publication No.: DE 103 17 795.7-16:****Examination Report:****DE 41 01 650 A1**

A biaxially stretched polypropylene monofilm, wherein the surfaces of the two sides of the polypropylene monofilm have different roughnesses RZ, is employed as an insulation film for the production of capacitors. The smoother of the two surfaces of the polypropylene monofilm is substantially free from fibrils and pits, so that no flaws occur in a metal layer applied on metallization of this surface.

DE 38 87 365 T2

An aromatic polysulfone resin composition with excellent plating characteristics comprising: (A) 50 to 90% by weight of an aromatic polysulfone, (B) 3 to 40% by weight of wollastonite of which 90% by weight or more of the total amount have a particle size smaller than 50 μm , and (C) 3 to 30% by weight of an alkaline earth metal carbonate is disclosed. This aromatic polysulfone resin composition has excellent mechanical properties, thermal properties (in terms of thermal deformation temperature and linear thermal expansion coefficient), dimensional stability, thermal stability during processing and surface smoothness and also shows excellent plating characteristics in a wide range of plating conditions (etching conditions). By using this aromatic polysulfone resin composition, it is possible to easily obtain a printed circuit board having a desired configuration by means of injection molding, and it becomes possible to form the circuits with a fine line width.

DE 198 42 376 A1

The invention relates to a biaxially oriented polypropylene film which has good processing performance and, after it has been metallized or oxidically coated, is a very good barrier to oxygen, and which is composed of at least a base layer, wherein the planar orientation Δp of the film is greater than 0.0138.

DE 197 23 468 A1

The invention relates to a metallized or ceramically coated, biaxially oriented polyester film with high oxygen barrier and built up from at least one base layer B and, applied to this base layer, at least one outer layer A, where this outer layer A has a defined number of elevations of defined height and diameter, and where at least this outer layer A is metallized or ceramically coated. The invention also relates to the use of the film and to a process for its production.

BEST AVAILABLE COPY



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 23 468 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶
B 32 B 27/36
B 29 C 55/00
B 32 B 27/14
B 32 B 15/08
// C08L 67/02, C08J
5/18

⑲ Aktenzeichen: 197 23 468.2
⑳ Anmeldetag: 4. 6. 97
㉑ Offenlegungstag: 10. 12. 98

DE 197 23 468 A 1

⑦① Anmelder:
Hoechst Diafoil GmbH, 65203 Wiesbaden, DE

⑦④ Vertreter:
Zounek, N., Dipl.-Ing., Pat.-Ass., 65203 Wiesbaden

⑦② Erfinder:
Peiffer, Herbert, 55126 Mainz, DE; Hilbert, Gottfried,
55291 Saulheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Biaxial orientierte Polyesterfolie mit hoher Sauerstoffbarriere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung
- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine metallisierte oder keramisch beschichtete, biaxial orientierte Polyesterfolie mit hoher Sauerstoffbarriere, aufgebaut aus mindestens einer Basisschicht B und mindestens einer auf dieser Basisschicht aufgetragenen Deckschicht A, wobei diese Deckschicht A eine definierte Anzahl von Erhebungen mit einer definierten Höhe und einem definierten Durchmesser aufweist und wobei zumindest diese Deckschicht A metallisiert oder keramisch beschichtet ist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Folie und ihre Verwendung.

DE 197 23 468 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine metallisierte oder keramisch beschichtete, biaxial orientierte Polyesterfolie mit hoher Sauerstoffbarriere, aufgebaut aus mindestens einer Basisschicht B und mindestens einer auf dieser Basisschicht aufgetragenen Deckschicht A, wobei diese Deckschicht A eine definierte Anzahl von Erhebungen mit einer definierten Höhe und einem definierten Durchmesser aufweist und wobei zumindest diese Deckschicht A metallisiert oder keramisch beschichtet ist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Folie und ihre Verwendung.

In vielen Fällen wird bei Lebensmittelverpackungen eine hohe Sperrwirkung gegenüber Gasen, Wasserdampf und Aromastoffen verlangt (gleichbedeutend mit einer geringen Durchlässigkeit oder geringen Permeation). Ein gängiges Verfahren, solche Verpackungen herzustellen, besteht darin, die dafür verwendeten Kunststoffolien mit Aluminium im Hochvakuum zu bedampfen bzw. zu metallisieren. Ein weiteres gängiges Verfahren besteht darin, die Folien mit keramischen Materialien, wie z. B. SiO_x , AlO_x oder MgO_x , zu beschichten. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um transparente Beschichtungen.

Die Sperrwirkung gegenüber den oben genannten Stoffen hängt im wesentlichen von der Art der Polymeren in der Folie und der Güte der aufgetragenen Sperrschichten ab. So wird mit metallisierten, biaxial orientierten Polyesterfolien eine sehr hohe Sperrwirkung gegenüber Gasen, wie Sauerstoff und Aromastoffen, erzielt. Gegenüber Wasserdampf erreicht man sie mit metallisierten, biaxial orientierten Polypropylenfolien.

Aufgrund ihrer guten Sperr Eigenschaften werden mit metallisierten oder keramisch beschichteten Folien insbesondere Lebens- und Genußmittel verpackt, bei denen durch lange Lager- oder Transportzeiten die Gefahr besteht, daß im Falle einer nicht ausreichenden Barriere die verpackten Lebensmittel verderben, ranzig werden oder an Geschmack verlieren, beispielsweise bei Kaffee, feuchtigkeitshaltigen Snacks (Nüssen, Chips u. a.) oder kohlenensäurehaltigen Getränken (in Standbeuteln; engl.: pouches).

Sollen Polyesterfolien mit einer aufgedampften Aluminiumschicht oder mit aufgetragenen keramischen Schichten als Verpackungsmaterial verwendet werden, dann sind sie in der Regel Bestandteil eines mehrschichtigen Folienverbunds (Laminat). Daraus hergestellte Beutel lassen sich z. B. auf einer vertikalen Schlauchbeutel-, Form-, Füll- und Verschließmaschine (vffs) füllen. Die Beutel werden auf ihrer Innenseite (d. h. auf der dem Füllgut zugewandten Seite) gesiegelt, wobei die Siegelschicht in der Regel aus Polyethylen oder Polypropylen besteht. Der Folienverbund weist dabei den folgenden typischen Aufbau auf: Polyesterschicht/Aluminium- oder Keramik-Schicht/Kleberschicht/Siegelschicht. Bei einer Dicke des Laminats von etwa 50 bis 150 μm ist die Metall- oder Keramikschicht nur 10 bis 80 nm dick. Eine sehr dünne Funktionsschicht genügt daher bereits, um einen ausreichenden Lichtschutz und sehr gute Barriereigenschaften zu erreichen.

Die Sauerstoffbarriere bzw. die Sauerstoffdurchlässigkeit wird in der Regel nicht an dem Laminat oder der Verpackung selbst, sondern an der metallisierten Polyesterfolie gemessen. Um die Qualität der Lebens- oder Genußmittel auch bei längeren Lagerzeiten zu gewährleisten, darf die Sauerstoffdurchlässigkeit (gleich Permeation) der metallisierten Folie nicht mehr als $2 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$, insbesondere aber nicht mehr als $1 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$ betragen. Zukünftig geht die Forderung der Verpackungsindustrie in Richtung einer noch weiter erhöhten Barriere, wobei Permeationswerte der metallisierten oder keramisch beschichteten Folien von deutlich weniger als $1,0 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$ angestrebt werden.

Nach dem Stand der Technik ist es weder hinreichend bekannt, worauf die Barriere Wirkung von metallisierten oder keramisch beschichteten Polyesterfolien im einzelnen beruht noch wie diese entscheidend zu verbessern ist. Wichtige Einflußgrößen sind offensichtlich die Substratoberfläche, die Art des Substratpolymers sowie dessen Morphologie. Allgemein wird davon ausgegangen, daß glatte Substratoberflächen bessere Barriereigenschaften ergeben.

In "Thin Solids Films" 204 (1991), S. 203-216, wurde hierzu von Weiss u. a. der Einfluß der Rauigkeit einer Substratschicht auf die Permeation untersucht. Dazu wurden Polyesterfolien mit Lack beschichtet, der in unterschiedlichen Konzentrationen Titandioxidpartikel enthielt. In seinen Experimenten wurde die Konzentration an Titandioxidpartikel im Lack zwischen 2 und 20 Gew.-% variiert. Die Rauigkeit der gecoateten Substratoberfläche konnte mit dieser Methode von 43 nm (unlackierte und lackierte Folie, ohne Titandioxid) bis 124 nm variiert werden. In seinen Experimenten ergaben sich mit steigender Rauigkeit (steigendem TiO_2 -Anteil) der lackierten Oberfläche eindeutig höhere Sauerstoffdurchlässigkeiten nach dem Aluminiumbedampfen. Den allerdings größten Sprung in der Sauerstoffdurchlässigkeit wurden für die lackierte Folie (0 Gew.-%) im Vergleich zur unlackierten Folie festgestellt. In beiden Fällen war die Rauigkeit der Substratoberfläche jedoch gleich groß. Allein durch das Lackieren der Folie verschlechterte sich die Barriere von ca. $0,43 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ (plain film) auf ca. $19 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ (lackierte Folie). Von weiterem Nachteil bei seinen Untersuchungen war, daß die Aluminiumschicht mittels Laborverdampfer aufgebracht wurde. Hierbei werden im Vergleich zum Industriemetallisierer wesentlich niedrige Permeationswerte erreicht, und der Einfluß der Substratoberfläche wird verschmiert.

Weitere detaillierte Untersuchungsergebnisse über den Einfluß der Substratoberfläche von Polyesterfolien auf die Barriereigenschaften sind in der Dissertation von H. Utz (Technische Universität München 1995: "Barriereigenschaften aluminiumbedampfter Kunststoffolien") zu finden.

Nach den Untersuchungen von Utz (S. 66, ff) besteht zwischen der Oberflächenrauigkeit (Mittenrauigkeit R_a) der PET-Folie und der Sauerstoffbarriere kein unmittelbarer Zusammenhang. Die als besonders glatt hervorgehobene Video-folie mit einem Mittenrauigkeitswert von $R_a = 22 \text{ nm}$ hat z. B. mit $1,3 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$ eine mit der viel rauheren PET II-Folie ($R_a = 220 \text{ nm}$) vergleichbare Sauerstoffdurchlässigkeit von $1,2 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$.

Die EP-A-0 124291 beschreibt eine einschichtige, biaxial orientierte Polyesterfolie für magnetische Aufzeichnungsbänder, die durch folgende Oberflächeneigenschaften gekennzeichnet ist

- a) die mittlere Rauigkeit R_a beträgt 1 nm bis 16 nm,
- b) der Reibungskoeffizient μ_k liegt zwischen 0,01 bis 0,20 und
- c) zwischen R_a und μ_k besteht folgende Beziehung

$$0,1 \leq 10 \cdot R_a + \mu k \leq 0,31.$$

Diese Eigenschaften werden durch Einsatz von TiO_2 -Partikeln (Anatas) oder TiO_2 - und CaCO_3 -Partikeln in einem Gewichtsanteil von 0,1 bis 0,5% bzw. 0,1 bis 0,3% erzeugt. Der Durchmesser der TiO_2 -Partikeln liegt zwischen 0,1 und 0,5 μm . Die Oberfläche dieser Folie wird durch eine Vielzahl von Erhebungen/Vorsprüngen gebildet ("the excellent slipperiness of the polyester film of this invention is simultaneously achieved by the presence of the many very minute protrusions"), die einer Verteilung derart gehorchen, daß der Graph, der durch die folgende Beziehung beschrieben werden

$$\log y = -8,0x + 4,34, y > 10$$

nicht gekreuzt werden. In dieser Gleichung bedeutet x (μm) ein Abstand in Höhenrichtung von einem Standard Level und y die Anzahl an Erhebungen (Anzahl/ mm^2), wenn die Erhebungen bei einer Höhe von x geschnitten werden. Die Verteilung der Erhebungen wird mit einem Standard-Rauigkeitsmeßgerät bestimmt.

Die EP-A-0 490 A1 beschreibt eine einschichtige, biaxial orientierte Polyesterfolie für magnetische Aufzeichnungsbänder, die

a) 0,05 bis 1,0 Gew.-% θ -Aluminiumoxid mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser im Bereich von 0,02 bis 0,3 μm ,

b) 0,01 bis 1,5 Gew.-% inerte Partikel anderen Typs als θ -Aluminiumoxid mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser im Bereich von 0,1 bis 1,5 μm enthält und größer ist als durchschnittlichen Teilchendurchmesser des θ -Aluminiumoxid.

Die Oberfläche dieser Folie wird durch eine Vielzahl von Erhebungen/Vorsprüngen gebildet, die durch die Beziehung

$$-11,4x + 4 < \log y < -10,0x + 5 \quad (y > 30, x > 0,05 \mu\text{m})$$

beschrieben werden. In dieser Gleichung bedeutet x (μm) ein Abstand in Höhenrichtung von einem Standard Level und y die Anzahl an Erhebungen (Anzahl/ mm^2), wenn die Erhebungen bei einer Höhe von x geschnitten werden. Die Verteilung der Erhebungen wird wie bei der EP-A-0 124 291 gemessen.

Nach dem Stand der Technik sind weiterhin Folien bekannt, die sich durch unterschiedliche Oberflächen auszeichnen (dual surface). Diese Folien sind insbesondere für magnetische Aufzeichnungsmedien geeignet und zeichnen sich im wesentlichen durch unterschiedliche Topographien aus (z. B. Oberfläche A glatt, Oberfläche B rau).

Die DE-A-16 94 404 beschreibt einen Schichtstoff mit einer Mehrzahl von Schichten eines orientierten kristallisierbaren thermoplastischen Filmes, worin mindestens 1 der äußeren Schichten einen Zusatz enthält. Die Zusätze sind übliche inerte anorganische oder organische Partikel, die im Falle von inerten Partikeln wie SiO_2 in einer Konzentration von 1 bis 25 Gew.-% den äußeren Schichten zugegeben werden. Die Teilchengröße beträgt dabei 2 bis 20 μm . Die Schichtstoffe können z. B. für dekorative Zwecke mit Aluminium metallisiert oder für Magnetbänder verwendet werden.

Die DE-A-22 30 970 beschreibt ein magnetisches Aufzeichnungsmedium, das aus einer biaxial orientierten Polyesterfolie und einer dünnen magnetischen metallischen Schicht auf der Oberfläche A der Polyesterfolie zusammengesetzt ist. Die Folie ist dadurch gekennzeichnet, daß sie

- a) eine beschichtete Oberfläche A enthält, die teilchenfrei ist und
 - i) mindestens 4 μm dick ist oder
 - ii) mindestens 50% der Dicke der gesamten Folienlage ausmacht; und
- b) eine teilchenhaltige zweite Schicht mit verhältnismäßiger rauher Oberfläche enthält, die
 - i) mindestens 1% einzelne Teilchen eines bestimmten Polymerisates A und
 - ii) mindestens 1% einzelne Teilchen eines bestimmten Polymerisates B besteht.

Die EP-B-0 061 769 beschreibt ein magnetisches Aufzeichnungsmedium, das aus einer biaxial orientierten Polyesterfolie und einer dünnen magnetischen metallischen Schicht auf der Oberfläche A der Polyesterfolie zusammengesetzt ist. Gegebenenfalls ist auf der anderen Oberfläche B der Polyesterfolie noch eine Schmiermittelschicht vorhanden. Die Folie ist dadurch gekennzeichnet, daß die beschichtete Oberfläche A

- a) eine mittlere Rauigkeit R_a (Gipfel-Tal-Wert) von nicht mehr als 5 nm (60 nm) hat,
- b) die Zahl der Vorsprünge mit einer Höhe von 0,27 bis 0,54 μm 0 bis 0,2/ mm^2 ist und
- c) frei ist von Vorsprüngen Vorsprünge mit einer Höhe von größer als 0,54 μm .

Die EP-B-0 088 635 beschreibt eine koextrudierte biaxial orientierte Polyesterfolie mit wenigstens zwei Schichten, von denen eine Schicht A aus thermoplastischem Harz besteht, und einer Schicht B, die thermoplastisches Harz und feine Teilchen enthält. Die Folie ist dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenrauigkeit R_a der äußeren Oberfläche der Schicht A kleiner als 5 nm ist und die äußere Oberfläche der Schicht B entweder

- i) eine Oberfläche mit einer Oberflächenrauigkeit R_a von 5 bis 40 nm ist und eine Vielzahl von Vertiefungen und eine Vielzahl von Vorsprüngen aufweist, die in einer bestimmten Anordnung angeordnet sind oder
- ii) eine Oberfläche ist, die auf einer ebenen Fläche gebildete Vorsprünge aufweist und deren Oberfläche mit einer Schicht C bedeckt ist, die aus einem Schmiermittel besteht und eine Oberflächenrauigkeit R_a von 5 bis 40 nm aufweist.

Nach Beispiel 1 dieser Schrift ist die Oberflächenschicht A "substantially free of internal particles formed by reaction of the catalyst residue. . . (Seite 7)". Nachteilig an dieser Folienoberfläche ist, daß sie gegen sich selbst und gegenüber bestimmte andere Oberflächen (z. B. Gummiwalzen) blockt. Die Folie läßt sich nicht wirtschaftlich verarbeiten, insbesondere beim Metallisieren im Vakuum neigt diese Folie infolge der hohen Blockneigung zu Abrissen, was mit großem wirtschaftlichen Schaden verbunden sein kann. Die Folie ist im Sinne der zu lösenden Aufgabe nicht geeignet.

Die EP-B-0 502745 beschreibt eine koextrudierte biaxial orientierte Polyesterfolie mit wenigstens drei Schichten, von denen eine äußere Schicht A

- 10 a) anorganische Teilchen mit einer mittleren Primärteilchengröße D im Bereich von 1 bis 100 nm enthält, die der Gleichung $D < T < 200D$ genügt, worin T die Dicke der Schicht A ist,
- b) Teilchen B mit einer mittleren Primärteilchengröße D1 im Bereich von 0,3 bis 2 µm enthält und einer Primärteilchen-Größenverteilung mit einer relativen Standardabweichung von höchstens 0,6 und
- 15 c) die mittlere Primärteilchengröße D der Teilchen A geringer ist als die mittlere Primärteilchengröße D1 der Teilchen B ist.

Weiterhin ist bekannt, daß sich durch eine besondere Auswahl der Polymere für die als Substrat dienende Folie die Sauerstoffbarriere verbessern läßt (Schrickler, G.: Metallisierte Kunststoffolien für höherwertige Verpackungen. In: ICI 5th International Metallising Symposium 1986, Cannes). Besonders geeignet sind beispielsweise Polyester, speziell solche aus Ethylenglykol und Terephthalsäure oder aus Ethylenglykol, Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure. Daneben sind auch Polyamide, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere (EVOH) und Polyvinylidenchlorid brauchbar vorteilhaft verwendbar. So beschreibt beispielsweise die US-A 5 506 014 einen Copolyester aus (a) 45 bis 85 mol-% Terephthalsäure, (b) 10 bis 40 mol-% Naphthalindicarbonsäure und (c) 5 bis 15 mol-% einer Dicarbonsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und (d) Ethylenglykol (die Molprozente beziehen sich auf den Gesamtanteil an Dicarbonsäuren). Dieser Polyester soll sich durch verbesserte Barriereigenschaften gegenüber Gasen auszeichnen. Verwendet wird er u. a. für die Herstellung von Flaschen oder Behältern sowie von Folien unterschiedlicher Stärke. Nachteilig an den genannten Rohstoffen ist, daß sie gegenüber Polyethylenterephthalat (PET) deutlich teurer oder für die Anwendung in der Lebensmittelverpackung ungeeignet bzw. nicht amtlich zugelassen sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine metallisierte oder keramisch beschichtete, koextrudierte, biaxial orientierte Polyesterfolie zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine hohe Sauerstoffbarriere auszeichnet. Durch die Folie sollen weniger als 0,5 cm³ Sauerstoff pro Quadratmeter und pro Tag diffundieren, wenn Luft mit einem Druck von 1 bar darauf lastet. Die Folie soll den bekannten Verpackungsfolien dieser Art in den übrigen Eigenschaften mindestens gleichwertig sein. Sie soll sich zudem einfach und preiswert herstellen lassen, sowie auf den herkömmlichen Maschinen gut verarbeiten lassen (d. h., z. B. nicht Blocken). Eine weitere Aufgabe bestand darin, die optischen Eigenschaften der metallisierten oder der keramisch beschichteten Folie zu verbessern (d. h., insbesondere der Glanz).

Gelöst wird die Aufgabe durch eine koextrudierte, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht und einer oder mehreren Deckschichten, wobei mindestens eine äußere Deckschicht interne und/oder inerte Partikel enthält und mit einer Metallschicht oder keramischen Schicht versehen ist und wobei die äußere Deckschicht eine Anzahl von Erhebungen/Vorsprünge N pro mm² Folienoberfläche aufweist, die mit ihren jeweiligen Höhen h und Durchmesser d über folgende Gleichungen korreliert sind

$$\log N/\text{mm}^2 \leq A_h - B_h \cdot \log h/\mu\text{m}, \quad 0,01 \mu\text{m} < h < 10 \mu\text{m} \quad (1)$$

$A_h = 1,4; \quad B_h = 2,5$

$$\log N/\text{mm}^2 \leq A_d - B_d \cdot \log d/\mu\text{m}, \quad 0,01 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m} \quad (2)$$

$A_d = 3,4; \quad B_d = 2,4.$

Unter Erhebungen/Vorsprünge im Sinne der vorliegenden Erfindung werden kegelige Erhebungen/Vorsprünge verstanden, die aus der planaren Folienoberfläche hervorragen.

Unter internen Partikeln werden Katalysatorrückstände verstanden, die bei der Polyesterrohstoffherstellung im Rohstoff verbleiben.

Unter inerten Partikeln werden Partikel verstanden, die dem Rohstoff additiv, z. B. bei dessen Herstellung dazugegeben werden.

Zur Erzielung hoher Sauerstoffbarrieren metallisierter oder keramisch beschichteter Folien gemäß Aufgabenstellung muß entsprechend den Gleichungen (1) und (2) die Anzahl an Erhebungen/Vorsprünge N pro mm² Deckschichtoberfläche unterhalb einem bestimmten Zahlenwert liegen. Dieser Zahlenwert ist durch die rechten Seiten der Gleichungen (1) und (2) in Abhängigkeit der Höhe h und dem Durchmesser d der Erhebungen/Vorsprünge eindeutig festgelegt.

Biaxial orientierte Polyesterfolien, die durch obige Gleichung beschrieben werden, zeichnen sich durch eine vergleichsweise geringe Anzahl von Erhebungen/Vorsprüngen der zu metallisierenden oder keramisch zu beschichtenden Deckschicht aus. Insbesondere ist die Anzahl an Erhebungen/Vorsprüngen im Bereich $h < 0,5 \mu\text{m}$, insbesondere im Bereich $h < 0,4 \mu\text{m}$, und ganz insbesondere im Bereich $h < 0,3 \mu\text{m}$ deutlich geringer als nach dem Stand der Technik.

Entscheidend für die Erzielung von hohen Sauerstoffbarrieren metallisierter oder keramisch beschichteter Folien sind damit nicht niedrige Rauigkeitswerte R_a oder R_z , sondern vielmehr eine geringe Dichte an Erhebungen/Vorsprüngen N/mm² auf der Deckschichtoberfläche. In Fig. 1 ist ein schematischer Vergleich zwischen Oberflächen wiedergegeben, die sich

- a) durch eine gute Sauerstoffbarriere (niedrige Permeationswerte) gemäß der vorliegenden Erfindung auszeichnen (Fig. 1a) und

b). durch eine niedrige Sauerstoffbarriere (hohe Permeationswerte) auszeichnen (Fig. 1b).

Parameter in der Darstellung ist der mittlere Rauigkeitswert R_a , der nach der folgenden Formel berechnet wurde

$$R_a = 1/L \cdot \int_0^L f(x) \cdot dx.$$

Ist die Dichte der Erhebungen/Vorsprünge N/mm^2 klein (Fig. 1a), so ist die Barriere im vorliegenden Sinne gut, ist die Dichte der Erhebungen/Vorsprünge dagegen groß (Fig. 1b), so ist die Barriere im vorliegenden Sinne schlecht. Aus der Graphik geht weiterhin hervor, daß der R_a -Wert prinzipiell ohne Einfluß auf die Barriereigenschaften ist. Eine glatte Folie (z. B. $R_a < 10 \text{ nm}$) kann dabei eine sehr schlechte Barriere aufweisen, sofern die Anzahl der Erhebungen/Vorsprünge N/mm^2 größer ist als nach den Gleichungen (1) und (2) berechnet. In diesem Fall enthält die Oberfläche/Oberflächenschicht sehr viele feine Partikel, die zum Betrag vom R_a -Wert jedoch keinen nennenswerten Beitrag liefern. Eine solche Oberfläche ist für die Erzielung hoher Barrierewerte denkbar ungeeignet. Für die Erzielung hoher Barrierewerte sehr gut geeignet sind dagegen Folienoberflächen, die vergleichsweise wenige Erhebungen/Vorsprünge N pro Flächeneinheit der Deckschicht aufweisen. Dabei ist es von untergeordneter Bedeutung, ob die Erhebungen/Vorsprünge von großen Partikeln/Teilchen oder von kleinen Partikeln/Teilchen hervorgerufen werden.

Während die R_a -Werte für die Barriereigenschaften keine praktische Bedeutung haben, so sind die R_a -Werte für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Folie von praktischer Bedeutung. Auf der erfindungsgemäßen Folienoberfläche ist der R_a -Wert größer als 6 nm, bevorzugt größer als 8 nm und besonders bevorzugt größer als 10 nm.

Die R_a -Werte der erfindungsgemäßen Folienoberfläche sind nicht größer als 100 nm, vorteilhaft kleiner als 80 nm und insbesondere vorteilhaft kleiner als 60 nm.

Sind die R_a -Werte der erfindungsgemäßen Folienoberfläche kleiner als 6 nm, so wird die Verarbeitung der Folie problematisch. Sind die R_a -Werte der erfindungsgemäßen Folienoberfläche größer als 100 nm, so wird die Abriebfestigkeit dieser Oberfläche schlechter.

Ist die auf die Fläche normierte Anzahl an Erhebungen N auf der zu metallisierenden oder keramisch zu beschichtenden Deckschicht der Folie größer als den rechten Seiten der Gleichungen (1) oder (2), so ist die Sauerstoffpermeation größer als $0,5 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$, was gemäß der vorliegenden Aufgabenstellung unerwünscht ist.

In einer vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Folie besitzt die Konstante A_h der vorgenannten Gleichung (1) den Wert $A_h = 1,18$ und in einer besonders vorteilhaften Ausführungsform den Wert $A_h = 1,0$. In einer ebenfalls vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Folie besitzt die Konstante B_h der vorgenannten Gleichung (1) den Wert $B_h = 2,2$ und in einer besonders vorteilhaften Ausführungsform den Wert $B_h = 2,1$.

In einer vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Folie besitzt die Konstante A_d der vorgenannten Gleichung (2) den Wert $A_d = 3,0$ und in einer besonders vorteilhaften Ausführungsform den Wert $A_d = 2,6$. In einer ebenfalls vorteilhaften Ausführungsform besitzt die Konstante B_d der vorgenannten Gleichung (2) den Wert $B_d = 2,3$ und in einer besonders vorteilhaften Ausführungsform den Wert $B_d = 2,2$.

In diesen vorteilhaften und den besonders vorteilhaften Ausführungsformen hat die erfindungsgemäße Deckschicht ausgesprochen wenig Erhebungen/Vorsprünge N pro Flächeneinheit. Die metallisierte oder keramisch beschichtete Folie zeichnet sich in diesem Fall eine besonders gute Sauerstoffbarriere aus. Die Permeationswerte der metallisierten oder keramisch beschichteten Folie sind kleiner als $0,4 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$.

In Fig. 2 sind die Gleichungen (1) und (2) graphisch dargestellt. In doppelt logarithmischer Darstellung sind beide Beziehungen Geraden, die durch die angegebenen numerischen Werte beschrieben werden.

Zu den Gleichungen (1) und (2) ähnliche Beziehungen werden nach dem Stand der Technik in den vorgenannten Schriften EP-A-0 124291 und EP-A-0 490 665 angegeben. In diesen Schriften werden jedoch – wie bereits erwähnt – Folien beansprucht, "with excellent slipperness of the polyester film of this invention is simultaneously achieved by the presence of the many very minute protrusions (page 7) und die "many inert solid fine particles contains (page 9)", was bei den erfindungsgemäßen Folien gerade nicht der Fall ist.

Außerdem unterscheidet sich das nach dem Stand der Technik angewandte Meßverfahren deutlich von dem in dieser Anmeldung benutzten Meßverfahren (vgl. Beschreibung des Meßverfahrens auf Seite 22). Dementsprechend können auch die Topographien der Folienoberflächen unterschiedlich sein, wie aus dem Vergleich der Graphen (Fig. 3) und aus den Vergleichsbeispielen hervorgeht. Zur weiteren Veranschaulichung der Unterschiede zwischen den Meßverfahren und den daraus resultierenden Unterschieden in der Topographie der Folien ist in Fig. 4 eine lichtmikroskopische Aufnahme (DIC, Differentiell Interference Contrast) an einer Polyesterfolie dargestellt. Dabei handelt es sich um eine Auflichtaufnahme einer mit Pigmenten gefüllten Polyesterfolie. Bei der hier verwendeten Methode werden, wie auf Seite 22 beschrieben, sämtliche Erhebungen/Vorsprünge mittels Rasterelektronenmikroskop aufgenommen und mit einem Bildanalyseverfahren ausgewertet. Demgegenüber wird nach dem Meßverfahren nach dem Stand der Technik eine Nadel benutzt, mit der die Oberfläche in einem bestimmten Abstand abgetastet wird. Die Nadel hinterläßt geradlinige Spuren, wie im Bild deutlich zu erkennen sind. Aus dem Bild ist deutlich zu sehen, daß bei dieser Methode

- nur wenige Pigmente erfaßt werden und
- die Pigmente zufällig getroffen werden.

Das Verfahren nach dem Stand der Technik ist damit nicht reproduzierbar und führt zu falschen Aussagen. Es gibt dem Fachmann keine Anregung, die vorliegende Aufgabe zu lösen.

Anhand der Vergleichsbeispiele wird quantitativ aufgezeigt, daß es sich bei den vorliegenden Folien um im Vergleich zum Stand der Technik um deutlich verschiedene Oberflächen handelt.

Die Unteransprüche geben bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung an, welche nachstehend zusätzlich erläutert werden.

Erfindungsgemäß ist die Folie zumindest zweischichtig. Sie umfaßt dann als Schichten eine Schicht B und die metallisierte oder keramisch beschichtete Deckschicht A. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Folie auf der einen Seite der Schicht B (= Basisschicht) die Deckschicht A und auf der anderen Seite der Schicht B eine weitere Deckschicht C aus Polyethylenterephthalat, die die für die Herstellung und Verarbeitung der Folie förderlichen Pigmente enthält.

Für die Materialien der verschiedenen Schichten können prinzipiell verschiedene Rohstoffe verwendet werden, es ist jedoch bevorzugt, die einzelnen Schichten auf Basis von Polyesterrohstoffen herzustellen.

Basismaterial

Die Basisschicht der Folie besteht bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester. Dafür geeignet sind Polyester aus Ethylenglykol und Terephthalsäure (= Polyethylenterephthalat, PET), aus Ethylenglykol und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat, PEN), aus 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan und Terephthalsäure [= Poly(1,4-cyclohexandimethylenterephthalat, PCDT) sowie aus Ethylenglykol, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalatbizenzoat, PENBB). Besonders bevorzugt sind Polyester, die zu mindestens 90 mol-%, bevorzugt mindestens 95 mol-%, aus Ethylenglykol- und Terephthalsäure-Einheiten oder aus Ethylenglykol- und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-Einheiten bestehen. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren, wie sie auch in der Deckschicht vorkommen können.

Geeignete andere aliphatische Diole sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 6 darstellt (insbesondere Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol und Hexan-1,6-diol) oder verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen. Von den cycloaliphatischen Diolen sind Cyclohexandiole (insbesondere Cyclohexan-1,4-diol) zu nennen. Geeignete andere aromatische Diole entsprechen beispielsweise der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, wobei X für $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{SO}_2-$ steht. Daneben sind auch Bisphenole der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ gut geeignet.

Andere aromatische Dicarbonsäuren sind bevorzugt Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren (beispielsweise Naphthalin-1,4- oder 1,6-dicarbonsäure), Biphenyl-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Diphenylacetylen-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure) oder Stilben-x,x'-dicarbonsäuren. Von den cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind Cyclohexandicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure) zu nennen. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren sind die (C_3 - C_{19}) Alkandisäuren besonders geeignet, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.

Die Herstellung der Polyester kann nach dem Umesterungsverfahren erfolgen. Dabei geht man von Dicarbonsäureestern und Diolen aus, die mit den üblichen Umesterungskatalysatoren, wie Zink-, Calcium-, Lithium-, Magnesium- und Mangan-Salzen, umgesetzt werden. Die Zwischenprodukte werden dann in Gegenwart allgemein üblicher Polykondensationskatalysatoren, wie Antimontrioxid oder Titan-Salzen, polykondensiert. Die Herstellung kann ebenso gut nach dem Direktveresterungsverfahren in Gegenwart von Polykondensationskatalysatoren erfolgen. Dabei geht man direkt von den Dicarbonsäuren und den Diolen aus.

Als besonders geeignet haben sich solche Verfahren erwiesen, bei denen Umesterungskatalysatoren eingesetzt werden, bei denen nur wenige und/oder nur sehr kleine Erhebungen/Vorsprünge auf der Deckschicht der Folie erzeugt werden. Bevorzugt sind hierbei insbesondere Magnesium- und Mangan-Salzen. Diese Umesterungskatalysatoren werden bevorzugt bei der Herstellung des Basisrohstoffes, besonders bevorzugt aber bei der Herstellung des Deckschichtrohstoffes verwendet.

Folien mit der geforderten Topographie (Gleichungen (1) und (2)) werden erhalten, wenn Rohstoffe (insbesondere für die erfindungsgemäße Deckschicht) eingesetzt werden, die z. B. unter Verwendung eines Mn-, Mg- oder Ca-Umesterungskatalysators verwendet werden, bei denen der Mn-Gehalt im Bereich von 50 bis 200 ppm oder der Mg-Gehalt im Bereich von 100 bis 300 ppm oder der Ca-Gehalt im Bereich von 50 bis 300 ppm liegt. Hierdurch werden interne Partikel erzeugt, die zu Folien mit der erfindungsgemäßen Oberflächen führen. Es sind aber auch andere Umesterungskatalysatoren einsetzbar.

Die hier angegebenen Konzentrationen der Umesterungskatalysatoren beziehen sich auf Rohstoffe für die erfindungsgemäße Deckschicht, bei der keine zusätzliche inerten Partikel eingesetzt werden. Bei Zusatz von inerten Partikeln wird zweckmäßigerweise der Gehalt an inerten Partikeln reduziert.

Deckschichtmaterialien

Für die Deckschicht können prinzipiell die gleichen Polymere verwendet werden, wie für die Basisschicht. Daneben können in der Deckschicht auch andere Materialien enthalten sein, wobei dann die Deckschicht bevorzugt aus einem Gemisch von Polymeren, einem Copolymeren oder einem Homopolymeren besteht, welches Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und Ethylen-terephthalat-Einheiten enthalten. Bis zu 10 Mol-% der Polymere können aus weitere Comonomeren (s. o.) bestehen.

Für die andere Deckschicht (Deckschicht C) oder für eventuell vorhandene Zwischenschichten können prinzipiell die gleichen Polymere verwendet werden, wie zuvor für die Basisschicht und die Deckschicht A beschrieben.

Für die Verarbeitung der Polymere hat es sich als günstig erwiesen, die Polymere für die Basisschicht und die Deckschicht(en) so zu wählen, daß sich die Viskositäten der jeweiligen Polymerschmelzen nicht zu sehr unterscheiden. Im anderen Fall ist mit zusätzlichen Erhebungen/Vorsprüngen, mit Fließstörungen oder mit Streifenbildung auf der fertigen Folie zu rechnen. Für die Beschreibung der Viskositätsbereiche der beiden Schmelzen wird eine modifizierte Lösungs-

mittelviskosität (SV-Wert oder solution viscosity) verwendet. Für handelsübliche Polyethylenterephthalate, die sich zur Herstellung von biaxial orientierten Folien eignen, liegen die SV-Werte im Bereich von 600 bis 1000. Um eine einwandfreie Qualität der Folie im Sinne der vorliegenden Erfindung zu gewährleisten, sollte der SV-Wert der Deckschichtpolymeren im Bereich von 500 bis 1200, bevorzugt im Bereich von 550 bis 1150, insbesondere bevorzugt im Bereich von 600 bis 1000 liegen. Falls erwünscht, kann an den jeweiligen Granulaten eine Festphasenkondensation durchgeführt werden, um die benötigten SV-Werte der Materialien einzustellen. Es gilt, daß sich die SV-Werte der Polymerschmelzen für Basis- und Deckschicht(en) um nicht mehr als 200, vorzugsweise nicht mehr als 150, insbesondere aber nicht mehr als 100 Einheiten unterscheiden sollten.

Additive

Die Basisschicht und die Deckschicht(en) können zusätzlich übliche Additive, wie Stabilisatoren und Antiblockmittel, enthalten. Sie werden zweckmäßig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt.

Typische Antiblockmittel (in diesem Zusammenhang auch als Pigmente bezeichnet) sind anorganische und/oder organische Partikel, beispielsweise Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäure, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, LiF, Calcium-, Barium-, Zink- oder Mangan-Salze der eingesetzten Dicarbonsäuren, Ruß, Titandioxid, Kaolin oder vernetzte Polystyrol- oder Acrylat-Partikel.

Als Additive können auch Mischungen von zwei und mehr verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikel können den einzelnen Schichten in den jeweils vorteilhaften Konzentrationen, z. B. als glykolische Dispersion während der Polykondensation oder über Masterbatches bei der Extrusion zugegeben werden. Als besonders geeignet haben sich Pigmentkonzentrationen von 0 bis 5 Gew.-% erwiesen. Eine detaillierte Beschreibung der Antiblockmittel findet sich beispielsweise in der EP-A-0 602 964.

Die erfindungsgemäße Deckschicht A wird zur Erfüllung der Gleichungen (1) bis (5) im allgemeinen nur wenig oder überhaupt nicht mit inerten Pigmenten gefüllt. Die Konzentration der inerten Partikel in der Deckschicht liegt zwischen 0 und 0,08 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 0,065 Gew.-% und insbesondere zwischen 0 und 0,05 Gew.-% und richtet sich im wesentlichen nach der Größe der eingesetzten Partikel. Bevorzugte Partikel sind SiO_2 in kolloidaler und in kettenartiger Form. Die Partikeldurchmesser der eingesetzten Teilchen sind prinzipiell nicht eingeschränkt. Für die Lösung der Aufgabe hat es sich jedoch als günstig erwiesen, Teilchen mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von kleiner als 12 nm, bevorzugt kleiner als 8 nm und besonders bevorzugt kleiner als 6 nm und/oder Teilchen mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von größer als 1 µm, bevorzugt größer als 1,5 µm und besonders bevorzugt größer als 2 µm zu verwenden.

In dem Falle, wo der Deckschicht keine inerten Partikel zugegeben werden, sollte z. B. durch eine geeignete Auswahl und Konzentration der Katalysatoren bei der Umesterungs- oder Polymerisationsreaktion sichergestellt werden, daß durch die sich bildenden Präzipitate ein Verblocken der Deckschichtoberfläche gegen sich selbst vermieden werden kann.

Bei der Auswahl der Pigmente, dem Partikeldurchmesser und die Pigmentkonzentration für die anderen Schichten (z. B. der Schicht B bei einer zweischichtigen Folie oder der Basisschicht B und der Deckschicht C bei einer dreischichtigen Folie) ist darauf zu achten, daß die Pigmentierung in diesen Schichten so gewählt wird, daß die Gleichungen (1) bis (5) nicht verletzt werden.

Die Pigmentierung der einzelnen, die Deckschicht A nicht betreffende Schichten kann danach sehr verschieden sein und richtet sich im wesentlichen nach dem Folienaufbau (Schichtaufbau) und den Anforderungen der Folie hinsichtlich Herstellungs- und Verarbeitungsverhalten.

Handelt es sich beispielsweise um die bevorzugte dreischichtige Folie mit der Basisschicht B und den Deckschichten A und C, so ist in der Basisschicht B die Partikelkonzentration vorzugsweise niedriger sein als die in der zweiten Deckschicht C. Die Pigmentierung in der Basisschicht B sollte so gewählt werden, daß sie sich nicht nachhaltig auf die Anzahl der Erhebungen/Vorsprünge N in der erfindungsgemäßen Deckschicht auswirkt. Bei einer dreischichtigen Folie vom genannten Typ wird in der Basisschicht B die Partikelkonzentration zwischen 0 und 0,06 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 0,04 Gew.-% und insbesondere zwischen 0 und 0,03 Gew.-% liegen. Der Partikeldurchmesser der eingesetzten Teilchen ist prinzipiell nicht eingeschränkt, jedoch sind Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von größer 2 µm bevorzugt.

Ist die Folie zweischichtig aufgebaut, wobei die Deckschicht A mehr als 50% der Gesamtdicke der Folie ausmacht, so kann die Schicht B durchaus stärker pigmentiert (höhere Pigmentkonzentration) werden als im anderen Fall, bei dem die Schichtdicke der Deckschicht A vergleichbar klein ist (< 50%).

Die erfindungsgemäße Polyesterfolie enthält in einer besonders bevorzugten Ausführungsform noch eine zweite Deckschicht C. Aufbau, Dicke und Zusammensetzung der zweiten Deckschicht können unabhängig von der bereits vorhandenen Deckschicht gewählt werden, wobei die zweite Deckschicht ebenfalls die bereits genannten Polymere oder Polymermischungen enthalten kann, welche aber nicht mit der ersten Deckschicht identisch sein müssen. Die zweite Deckschicht kann auch andere gängige Deckschichtpolymere enthalten. Diese zweite Deckschicht enthält im allgemeinen mehr Pigmente (d. h. höhere Pigmentkonzentrationen) als die erste erfindungsgemäße Deckschicht A. Die Pigmentkonzentration in dieser zweiten Deckschicht liegt zwischen 0,02 und 0,4%, vorteilhaft zwischen 0,02 und 0,3% und ganz insbesondere zwischen 0,02 und 0,2%. Sie richtet sich z. B. nach dem gewünschten Verarbeitungsverhalten der Folie. Vorzugsweise wird/werden die Pigmentart/en, die Pigmentkonzentration/en und der/die Partikelkonzentration/en so gewählt, daß eine gute Optik, sowie eine gute Herstellbarkeit und Verarbeitbarkeit der Folie gegeben ist.

Die Herstellbarkeit und die Verarbeitbarkeit der Folie wird dabei durch die Parameter

- a) mittlere Rauigkeit $R_{a,C}$
- b) Haft-/Gleitreibung μ_C dieser Seite gegen sich selbst und durch die
- c) Anzahl der Erhebungen/Vorsprünge N_C/mm^2 auf dieser Seite

5 beschrieben.

Vorzugsweise wird die Folie so ausgebildet, daß auf dieser der erfindungsgemäßen Deckschicht abgewandten Oberfläche C

- a) der R_a -Wert zwischen 30 und 100 nm, bevorzugt zwischen 40 und 90 nm und insbesondere bevorzugt zwischen 45 und 80 nm liegt
- b) die Haft-/Gleitreibung μ_C dieser Schicht gegen sich selbst kleiner als 0,6, bevorzugt kleiner als 0,5 und insbesondere bevorzugt kleiner als 0,45 ist und
- c) die Anzahl der Erhebungen/Vorsprünge N_C/mm^2 durch die Gleichung

$$15 \quad A_{h2} - B_{h2} \cdot \log h/\mu\text{m} < N_C/\text{mm}^2 < A_{h3} - B_{h3} \cdot \log h/\mu\text{m}, \quad 0,01 \mu\text{m} < h < 10 \mu\text{m} \quad (3)$$

$$A_{h2} = 1,42; \quad B_{h2} = 2,5$$

$$A_{h3} = 2,0; \quad B_{h3} = 3,0$$

$$20 \quad A_{d2} - B_{d2} \cdot \log d/\mu\text{m} < N_C/\text{mm}^2 < A_{d3} - B_{d3} \cdot \log d/\mu\text{m}, \quad 0,01 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m} \quad (4)$$

$$A_{d2} = 3,4; \quad B_{d2} = 2,4$$

$$A_{d3} = 4,0; \quad B_{d3} = 3,3$$

ausgedrückt wird.

- 25 Zwischen der Basisschicht und den Deckschicht(en) kann sich gegebenenfalls noch eine Zwischenschicht befinden. Sie kann aus den für die Basisschichten beschriebenen Polymeren bestehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht sie aus dem für die Basisschicht verwendeten Polyester. Sie kann auch die beschriebenen üblichen Additive enthalten. Die Dicke der Zwischenschicht ist im allgemeinen größer als 0,3 μm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 15 μm , insbesondere 1,0 bis 10 μm .

- 30 Die Dicke der Deckschicht(en) A (und C) ist im allgemeinen größer als 0,1 μm und liegt allgemein im Bereich von 0,2 bis 3,0 μm , vorteilhaft im Bereich von 0,2 bis 2,5 μm , und insbesondere vorteilhaft im Bereich von 0,3 bis 2 μm , wobei die Deckschichten gleich oder verschieden dick sein können.

- Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polyesterfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Sie beträgt 4 bis 50 μm , insbesondere 5 bis 40 μm , vorzugsweise 6 bis 30 μm , wobei die Basisschicht einen Anteil von vorzugsweise etwa 40 bis 90% an der Gesamtdicke hat.

- 35 Zur Herstellung der Deckschichten werden zweckmäßig Granulate aus Polyethylenterephthalat einem bzw. zwei Extrudern zugeführt. Die Materialien werden bei etwa 300°C aufgeschmolzen und extrudiert.

- Die Polymere für die Basisschicht werden zweckmäßig über einen weiteren Extruder zugeführt. Etwa vorhandene Fremdkörper oder Verunreinigungen lassen sich aus der Polymerschmelze vor der Extrusion abfiltrieren. Die Schmelzen werden dann in einer Mehrschichtdüse zu flachen Schmelzefilmen ausgeformt und übereinander geschichtet. Anschließend wird der Mehrschichtfilm mit Hilfe einer Kühlwalze und gegebenenfalls weiteren Walzen abgezogen und verfestigt.

- Die biaxiale Verstreckung wird im allgemeinen sequentiell durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise erst in Längsrichtung (d. h. in Maschinenrichtung) und anschließend in Querrichtung (d. h. senkrecht zur Maschinenrichtung) verstreckt. Dies führt zu einer Orientierung der Molekülketten. Das Verstrecken in Längsrichtung läßt sich mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnell laufenden Walzen durchführen. Zum Querverstrecken benutzt man allgemein einen entsprechenden Kluppenrahmen.

- Die Temperatur, bei der die Verstreckung durchgeführt wird, kann in einem relativ großen Bereich variieren und richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung bei 80 bis 130°C und die Querstreckung bei 90 bis 150°C durchgeführt. Das Längsstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 2,5 : 1 bis 6 : 1, bevorzugt von 3 : 1 bis 5,5 : 1. Das Querstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 3,0 : 1 bis 5,0 : 1, bevorzugt von 3,5 : 1 bis 4,5 : 1. Vor der Querstreckung kann man eine oder beide Oberfläche(n) der Folie nach den bekannten Verfahren in-line beschichten. Die In-Line-Beschichtung kann beispielsweise zu einer verbesserten Haftung der Metallschicht oder einer eventuell aufgetragenen Druckfarbe, aber auch zur Verbesserung des antistatischen Verhaltens oder des Verarbeitungsverhaltens dienen.

- Bei der nachfolgenden Thermofixierung wird die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 150 bis 250°C gehalten. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise aufgewickelt.

- Die biaxial verstreckte und thermofixierte Polyesterfolie kann vor dem Aufbringen der metallischen oder keramischen Schicht auf einer oder beiden Seite(n) corona- oder flammbehandelt werden. Die Behandlungsintensität ist so gewählt, daß die Oberflächenspannung der Folie im allgemeinen über 45 mN/m liegt.

- 60 Das Aufbringen der Metallschicht bzw. der keramischen Schicht erfolgt zweckmäßig auf allgemein üblichen industriellen Anlagen. Metallschichten aus Aluminium werden üblicherweise durch Bedampfen hergestellt, während keramische Schichten daneben auch mit Elektronenstrahlverfahren oder durch Aufputtern erzeugt werden können. Die Verfahrensparameter der Anlage beim Aufbringen der Metallschicht bzw. der keramischen Schicht auf die Folien entsprechen den Standardbedingungen. Die Metallisierung der Folien wird vorzugsweise so durchgeführt, daß die optische Dichte der metallisierten Folien im üblichen Bereich von ca. 2,2 bis 2,8 liegen. Das Aufbringen der keramischen Schicht auf die Folie wird so durchgeführt, daß die Schichtstärke der Oxidschicht vorzugsweise im Bereich von 30 bis 100 nm liegt. Die Bahngeschwindigkeit der zu beschichtenden Folie liegt bei allen Einstellungen zwischen 5 und 10 m/s. Auf die Metal-

lisierung mit einer Laborbedampfungsanlage wurde nicht zurückgegriffen, weil die Erfahrung gezeigt hat, daß dann die Barrierewerte in der Regel wesentlich besser sind und nicht zu Vergleichszwecken herangezogen werden können.

Zur Einstellung weiterer gewünschter Eigenschaften kann die Folie beschichtet oder corona- bzw. flammvorbehandelt sein. Typische Beschichtungen sind haftvermittelnde, antistatische, schlußverbessernde oder dehäsiw wirkende Schichten. Es bietet sich an, diese zusätzlichen Schichten über inline coating mittels wässriger Dispersionen vor der Querverstreckung auf die Folie aufzubringen.

Die Metallschicht besteht bevorzugt aus Aluminium. Doch sind auch andere Materialien geeignet, die sich in Form einer dünnen, zusammenhängenden Schicht aufbringen lassen. Insbesondere ist z. B. Silizium geeignet, welches im Vergleich zu Aluminium eine transparente Barrierschicht ergibt. Die keramische Schicht besteht bevorzugt aus Oxiden von Elementen der II., III. oder IV. Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere Oxiden des Magnesiums, Aluminiums oder Siliciums. Allgemein sind solche metallischen oder keramischen Materialien verwendet, die bei vermindertem Druck bzw. im Vakuum aufgebracht werden können. Die Dicke der aufgetragenen Schicht beträgt allgemein 10 bis 100 nm.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Herstellungskosten der erfindungsgemäßen Folie vergleichbar sind mit denjenigen nach dem Stand der Technik. Die sonstigen verarbeitungs- und gebrauchrelevanten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Folie bleiben im wesentlichen unverändert oder sind sogar verbessert. Daneben ist bei der Herstellung der Folie gewährleistet, daß das Regenerat in einer Konzentration von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wiederverwendet werden kann, ohne daß dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflußt werden.

Die Folie eignet sich hervorragend zur Verpackung von licht- und/oder luftempfindlichen Nahrungs- und Genußmitteln. Speziell geeignet ist sie zur Herstellung von Vakuumverpackungen für Kaffee, insbesondere gemahlenem Kaffee.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Methoden benutzt:

(1) Optische Dichte

Zur Messung der optischen Dichte wurde das Densitometer Macbeth TD-904 von Macbeth (Division of Kollmorgen Instruments Corp.) eingesetzt. Die optische Dichte ist definiert als $OD = -\lg I/I_0$, wobei I: die Intensität des eingestrahelten Lichtes, I_0 die Intensität des ausgestrahlten Lichtes und I/I_0 die Transmission bedeuten.

(2) Sauerstoffbarriere

Die Messung der Sauerstoffbarriere an den metallisierten Folien erfolgte mit einem OX-TRAN 2/20 von Mocon Modern Controls (USA) entsprechend DIN 53 380, Teil 3.

(3) SV-Wert

Zur Bestimmung des SV-Wertes (SV = solvent viscosity) wurde eine Polyester-Probe in einem Lösungsmittel (Dichloressigsäure) gelöst. Die Viskosität dieser Lösung sowie die Viskosität des reinen Lösungsmittels wurden in einem Ubbelohde-Viskosimeter gemessen. Aus den beiden Werten wurde der Quotient ermittelt, davon 1.000 abgezogen und dieser Wert mit 1000 multipliziert. Das Resultat war der SV-Wert ("solution viscosity").

(4) Reibung

Die Reibung wurde nach DIN 53 375 bestimmt. Die Gleitreibungszahl wurde 14 Tage nach der Produktion gemessen. Ein Verblocken findet statt, wenn der Reibwert größer als 1 ist.

(5) Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

(6) Trübung

Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen. Die Trübungsmessung nach Hölz wurde in Anlehnung an ASTM-D 1003-52 bestimmt, wobei jedoch zur Ausnutzung des optimalen Meßbereichs an vier übereinanderliegenden Folienlagen gemessen und anstelle einer 4E-Lochblende eine 1E-Spaltblende eingesetzt wurde.

(7) Glanz

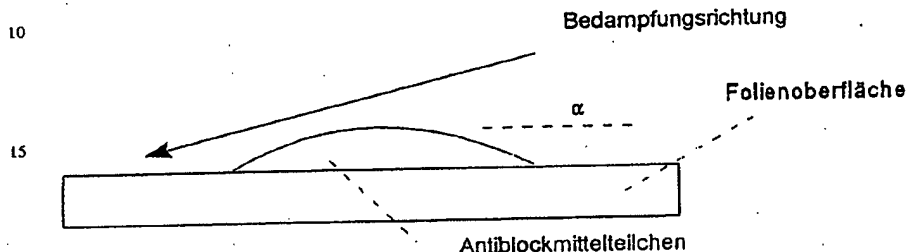
Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° oder 60° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Probenfläche und werden von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

(8) Bestimmung der Korngrößen auf Folienoberflächen

Die Bestimmung der Größenverteilung von Antiblockmittelteilchen (Korngrößenverteilung) auf Folienoberflächen

erfolgt mit einem Rasterelektronenmikroskop (z. B. DSM 982 Gemini, Fa. Leo GmbH (Zeiss)) Verbindung mit einem Bildanalysensystem. Die gewählten Vergrößerungen waren in allen Fällen 1700 fach.

Für diese Messungen werden Folienproben flach auf einen Probenhalter aufgebracht. Anschließend werden diese unter einem Winkel α mit einer dünnen Metallschicht (z. B. aus Silber) schräg bedampft. Dabei ist α der Winkel zwischen Probenoberfläche und der Ausbreitungsrichtung des Metalldampfes. Durch diese Schrägbedampfung entsteht an den Antiblockmittelteilchen ein Schattenwurf. Da die Schatten noch nicht elektrisch leitfähig sind, kann die Probe anschließend noch mit einem zweiten Metall (z. B. Gold) bedampft werden, wobei der Metalldampf dabei senkrecht auf die Probenoberfläche auftrifft.



Die so präparierten Probenoberflächen werden in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) abgebildet. Die Schatten der Antiblockmittelteilchen sind infolge des Materialkontrastes sichtbar. Die Probe wird im REM so orientiert, daß die Schatten parallel zum unteren Bildrand (x-Richtung) verlaufen. In dieser Einstellung werden REM-Bilder angefertigt und in ein Bildanalysensystem übertragen. Mit diesem Bildanalysensystem werden nun die Längen der Schatten (in x-Richtung) und ihre maximale Ausdehnung in y-Richtung (parallel zum senkrechten Bildrand) vermessen.

Der Durchmesser D der Antiblockmittelteilchen in Höhe der Probenoberfläche ist gleich der maximalen Ausdehnung der Schatten d in y-Richtung. Die Höhe der Antiblockmittelteilchen, gemessen ab der Folienoberfläche errechnet sich aus dem Bedampfungswinkel α und der Schattenlänge L und unter Kenntnis der für die REM-Abbildung gewählten Vergrößerung V zu:

$$h = (\tan(\alpha) \cdot L) / V.$$

Um eine genügend hohe statistische Sicherheit zu erreichen, werden einige tausend Antiblockmittelteilchen vermessen. Für die Durchmesser und Höhen der Teilchen werden dann mit Hilfe der bekannten statistischen Methoden Häufigkeitsverteilungen erstellt. Für den Teilchendurchmesser D wird dazu eine Klassenbreite von 0,2 μm und für die Teilchenhöhe h eine Klassenbreite von 0,05 μm gewählt.

Beispiel 1

Chips aus Polyethylenterephthalat (hergestellt über das Umesterungsverfahren mit Mn als Umesterungskatalysator, Mn-Konzentration: 100 ppm) und wurden bei 160°C auf eine Restfeuchte von unterhalb 50 ppm getrocknet und dem Extruder für die Basisschicht B zugeführt.

Daneben wurden Chips aus Polyethylenterephthalat (hergestellt über das Umesterungsverfahren mit Mn als Umesterungskatalysator, Mn-Konzentration: 100 ppm), die entsprechend Tabelle 2 pigmentiert sind, ebenfalls bei 160°C auf eine Restfeuchte von unterhalb 50 ppm getrocknet und den jeweiligen Extrudern für die Deckschichten A und C zugeführt.

Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 μm hergestellt. Die Dicke der jeweiligen Schichten ist der Tabelle 2 zu entnehmen.

Deckschicht A, Mischung aus

94,0 Gew.-%	Polyethylenterephthalat RT49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800
6,0 Gew.-%	Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat (SV-Wert von 800) und 0,5 Gew.-% Sylobloc 44H (Fa. Grace) und 0,5 Gew.-% Aerosil TT 600 (Fa. Degussa)

Basisschicht B:

100,0 Gew.-%	Polyethylenterephthalat RT49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800
--------------	---

Deckschicht C, Mischung aus:

84,0 Gew.-%	Polyethylenterephthalat RT49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800
16,0 Gew.-%	Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 0,5 Gew.-% Sylobloc 44H (Fa. Grace) und 0,5 Gew.-% Aerosil TT 600 (Fa. Degussa)

Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

Extrusion:	Temperaturen	A-Schicht:	300 °C	
		B-Schicht:	300 °C	
		C-Schicht:	300 °C	5
	Temperatur der Abzugswalze:		30 °C	
	Düsenpaltweite:		1 mm	10
Längsstreckung:	Temperatur:		80 - 125 °C	
	Längsstreckverhältnis:		4,0	15
	Querstreckung:	Temperatur:	80 - 135 °C	
Querstreckung:	Querstreckverhältnis:		4,0	20
	Fixierung:	Temperatur:	230 °C	
	Dauer:		3 s	

Nach Herstellung der Folie (nach diesem Beispiel und allen folgenden Beispielen) wurde diese auf der A-Seite in einem industriellen Metallisierer mit Aluminium unter Vakuum bedampft. Die Beschichtungsgeschwindigkeit betrug 6 m/s und die optische Dichte 2,6. 25

Die Folie hatte die geforderte Sauerstoffbarriere. Der Folienaufbau und die erzielten Eigenschaften derart hergestellter Folien sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt. Fig. 6 zeigt für die Deckschicht A die mittels der auf Seite 22 beschriebenen Methode gemessenen Verteilungen für die Erhebungen/Vorsprünge N. 30

Beispiel 2

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde nur die Deckschicht A geändert. 35

Deckschicht A, Mischung aus:

98,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800
2,0 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat (SV-Wert von 800) und 0,5 Gew.-% Sylobloc 44H (Fa. Grace) und 0,5 Gew.-% Aerosil TT 600 (Fa. Degussa) 40

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 1 gewählt. 45

Beispiel 3

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde nur die Deckschicht A geändert. 50

Deckschicht A, Mischung aus

99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800
16,0 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat (SV-Wert von 800) und 0,5 Gew.-% Sylobloc (Fa. Grace) und 0,5 Gew.-% Aerosil TT 600 (Fa. Degussa) 55

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 1 gewählt. 60

Beispiel 4

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde nur die Deckschicht A geändert. 65

Deckschicht A, Mischung aus:

98,0 Gew.-% Polyethylenterephthalt RT49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800
 2,0 Gew.-% Masterbatch aus 99,75 Gew.-% Polyethylenterephthalt (SV-Wert von 800) und 0,25 Gew.-%
 Aerosil TT 600 (Fa. Dugassa)

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 1 gewählt.

Beispiel 5

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde nur die Deckschicht A geändert.

Deckschicht A, Mischung aus:

98,0 Gew.-% Polyethylenterephthalt RT49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800
 2,0 Gew.-% Masterbatch aus 99,75 Gew.-% Polyethylenterephthalt (SV-Wert von 800) und 0,25 Gew.-%
 Sylobloc 44 H (Fa. Grace)

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 1 gewählt.

Beispiel 6

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde nur die Deckschicht A geändert.

Deckschicht A, Mischung aus:

100,0 Gew.-% Polyethylenterephthalt VR49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800

Der Polyesterrohstoff für die Deckschicht A wurde über das Umesterungsverfahren mit Ca als Umesterungskatalysator hergestellt, wobei die Ca-Konzentration 200 ppm betrug.

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 1 gewählt. Obwohl der Deckschicht A und der Basisschicht B additiv keine inerten Pigmente zugegeben wurden, enthält die Oberfläche der Deckschicht A Erhebungen/Vorsprünge. Diese rühren u. a. von den Präzipitaten des Umesterungskatalysators und Schwankungen im Herstellungsprozeß des Rohstoffes und der Folie her.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde das Beispiel 1 aus der EP-A-0 124291 nachgearbeitet.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde das Beispiel 1 aus der EP-A-0 490665 nachgearbeitet.

Vergleichsbeispiel 3

Es wurde das Beispiel 1 aus der DE-A-16 94 404 nachgearbeitet.

Vergleichsbeispiel 4

Es wurde das Beispiel 15 aus der EP-A-0 061 769 nachgearbeitet.

Vergleichsbeispiel 5

Es wurde das Beispiel 1 aus der EP-B-0 088 635 nachgearbeitet.

Tabelle 1

Beispiel	Folien- dicke μm	Folien- aufbau	Schicht- dicken A B C μm	Pigmente in den Schichten			mittlerer Pigment- Durchmesser A B C μm			Pigmentkonzentration en A B C ppm		
Beispiel 1	12	ABC	1,0/9,5/1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,005		2,5 0,005	300 0	0	800
Beispiel 2	12	ABC	1,0/9,5/1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,005		2,5 0,005	300 100	0	800
Beispiel 3	12	ABC	1,0/9,5/1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,005		2,5 0,005	50 50	0	800
Beispiel 4	12	ABC	1,0/9,5/1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,005		2,5 0,005	50 0	0	800
Beispiel 5	12	ABC	1,0/9,5/1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,005		2,5 0,005	50 50	0	800
Beispiel 6	12	ABC	1,0/9,5/1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,005		2,5 0,005	50 0	0	800
Beispiel 7	12	ABC	1,0/9,5/1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,005		2,5 0,005	200 0	0	1000
Beispiel 8	12	ABC	1,0/9,5/1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,005		2,5 0,005	100 0	0	1000
VB 1	10	A	-	Anatas - TiO_2			0,4			1500		
VB 2	14	A	-	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$			0,2			3000		
VB 3	25	ABA	2,5/20/2,5	Kaolin		Kaolin	4		4	1250		1250
VB 4	15	AB	7,5/7,5	Zink Acetat Antimon Trioxid		Kaolin+ Lubricant als Beschichtung				230 400		5000+ solution
VB 5	12	AB	6/6			Internal Particles			1,5			2000

Tabelle 2

Beispiel	Konstanten für die Höhenverteilung der Partikel Ah, Bh A-Seite/C-Seite		Konstanten für die Dickenverteilung der Partikel Ad, Bd A-Seite/C-Seite		Sauerstoffbarriere cm ³ /m ² bar d	Reibung µk A/A C/C		Rauigkeit R _a nm A-Seite C-Seite		Glanz ^{b)} A-Seite C-Seite	Trübung ^{b)} %	Verarbeitungsverhalten
Beispiel 1	1,3/2,45	1,5/2,6	3,3/2,4	3,5/3,1	0,45	0,4	25	60	185	180	1,7	sehr gut
Beispiel 2	1,25/2,4	1,5/2,6	3,2/2,3	3,5/3,1	0,43	0,4	20	60	190	180	1,3	sehr gut
Beispiel 3	1,2/2,2	1,5/2,6	3,18/2,3	3,5/3,1	0,43	0,4	18	60	190	180	1,3	sehr gut
Beispiel 4	1,18/2,2	1,5/2,6	3,1/2,3	3,5/3,1	0,42	0,4	12	60	185	180	1,2	gut
Beispiel 5	1,16/2,2	1,5/2,6	3,1/2,3	3,5/3,1	0,41	0,4	15	60	195	180	1,1	gut
Beispiel 6	1,12/2,15	1,5/2,6	3,0/2,3	3,5/3,1	0,40	0,4	11	60	200	180	1,1	gut
Beispiel 7	1,25/2,4	1,65/2,7	3,3/2,3	2,8/3,1	0,42	0,3	25	70	190	160	1,3	gut
Beispiel 8	1,2/2,3	1,65/2,7	3,1/2,3	2,8/3,1	0,42	0,3	18	70	195	160	1,1	gut
VB 1	1,1/2,9	1,1/2,8	4/3,5	4/3,5	2,4	0,15	10		130		7	gut
VB 2	1,0/3,0	1,0/3,0	4/3,2	3,9/3,1	3,1	0,2	20		120		9	gut
VB 3	1,6/2,5	1,6/2,5	3,4/3,5	3,4/3,5	1,7	0,4	75		175		1,5	gut
VB 4	-	-	-	-	1,8	blockt	3,6	15	175	130	9	schlecht
VB 5	-	-	-	-	0,45	blockt	3	14	180	150	5	sehr schlecht

^{b)} Gemessen an der nicht metallisierten Folie

A-Seite: metallisiert Deckschicht

C-Seite: unmetallisierte Deckschicht

Patentansprüche

1. Biaxial orientierte, coextrudierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht und einer oder mehreren Deckschichten, wobei mindestens eine äußere Deckschicht nicht im wesentlichen frei ist von inerten Partikeln und mit einer Metall- oder Keramikschicht versehen ist und wobei die äußere Deckschicht eine Anzahl von Erhebungen/Vorsprünge N pro mm² Folienoberfläche aufweist, die mit ihren jeweiligen Höhen h und Durchmesser d über folgende Gleichungen korreliert sind

$$\log N/\text{mm}^2 \leq A_h - B_h \cdot \log h/\mu\text{m}, \quad 0,01 \mu\text{m} < h < 10 \mu\text{m} \quad (1)$$

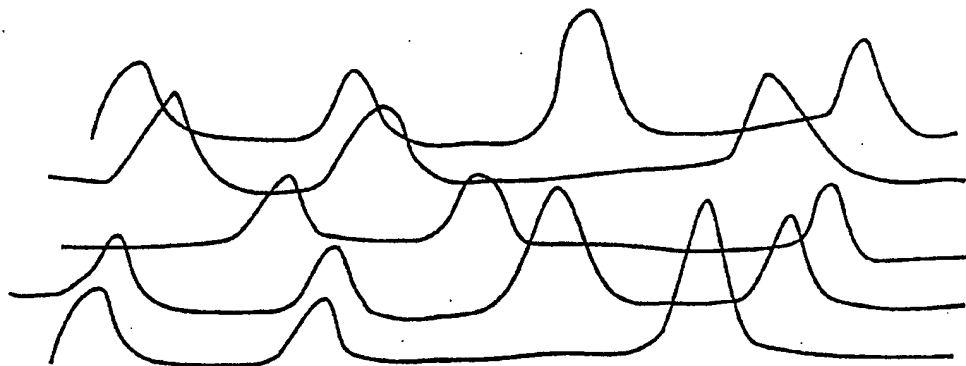
$A_h = 1,4; \quad B_h = 2,5$

$$\log N/\text{mm}^2 \leq A_d - B_d \cdot \log d/\mu\text{m}, \quad 0,01 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m} \quad (2)$$

$A_d = 3,4; \quad B_d = 2,4.$

2. Polyesterfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Deckschicht weniger als 0,02 Gew.-% eines inerten Fillers enthält.
 3. Polyesterfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die metallisierte Folie eine Sauerstoffbarriere aufweist, die kleiner ist als $0,5 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$.
 4. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die metallisierte Folie eine Sauerstoffbarriere aufweist, die kleiner ist als $0,45 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$.
 5. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Deckschicht eine höhere Glasübergangstemperatur aufweist als die Basisschicht.
 6. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Deckschicht eine Dicke von 0,1 bis 5 μm aufweist.
 7. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie zweischichtig aufgebaut ist und aus der metallisierten äußeren Deckschicht und der nicht metallisierten Basisschicht besteht.
 8. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie dreischichtig aufgebaut ist und aus der metallisierten äußeren Deckschicht, der Basisschicht und einer nicht metallisierten Deckschicht besteht, welche auf der der metallisierten Deckschicht gegenüberliegenden Seite der Basisschicht aufgebracht ist.
 9. Polyesterfolie nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht metallisierte Deckschicht pigmentiert ist.
 10. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die metallisierte äußere Deckschicht pigmentiert ist.
 11. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens die äußere Deckschicht in line beschichtet ist.
 12. Verfahren zur Herstellung einer biaxial orientierten, mehrschichtigen Polyesterfolie gemäß Anspruch 1, bei dem Polyesterschmelzen entsprechend den Zusammensetzungen der Deck- und Basisschichten einer Mehrschichtdüse zugeführt werden, aus dieser auf eine Abkühlwalze extrudiert werden und die so erhaltene Vorfolie anschließend biaxial verstreckt und hitzefixiert wird, wobei mindestens eine äußere Deckschicht eine Anzahl von Erhebungen/Vorsprünge N pro mm^2 Folienoberfläche aufweist, die mit ihren jeweiligen Höhen h und Durchmesser d über folgende Gleichungen korreliert sind
- $$\log N/\text{mm}^2 \leq A_h - B_h \cdot \log h/\mu\text{m}, \quad 0,01 \mu\text{m} < h < 10 \mu\text{m} \quad (1)$$
- $A_h = 1,4; \quad B_h = 2,5$
- $$\log N/\text{mm}^2 \leq A_d - B_d \cdot \log d/\mu\text{m}, \quad 0,01 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m} \quad (2)$$
- $A_d = 3,4; \quad B_d = 2,4$
- und wobei die Folie anschließend metallisiert wird.
13. Verfahren zur Herstellung einer biaxial orientierten, mehrschichtigen Polyesterfolie nach Anspruch 12, bei dem Regenerat in einer Konzentration von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, der Extrusionsdüse zugeführt wird.
 14. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 11 zum Verpacken von Lebens- und Genussmitteln.

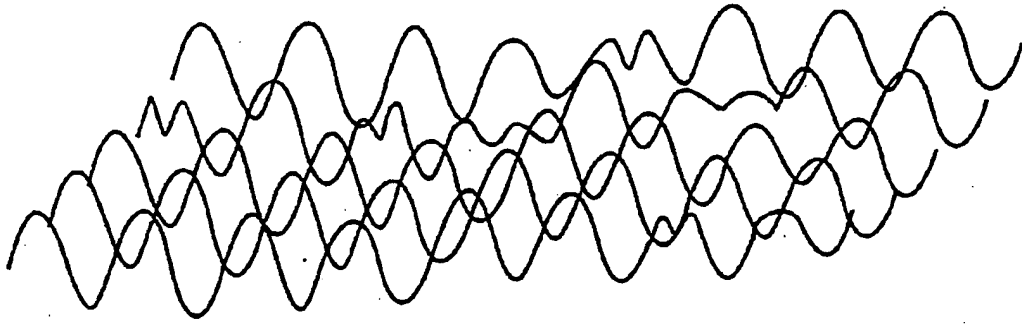
Hierzu 9 Seite(n) Zeichnungen



Sauerstoffbarriere OTR: 0,4 cm³/m² b bar

Rauhigkeitswert R_a: 55 nm

Figur 1a: Gute Sauerstoffbarriere

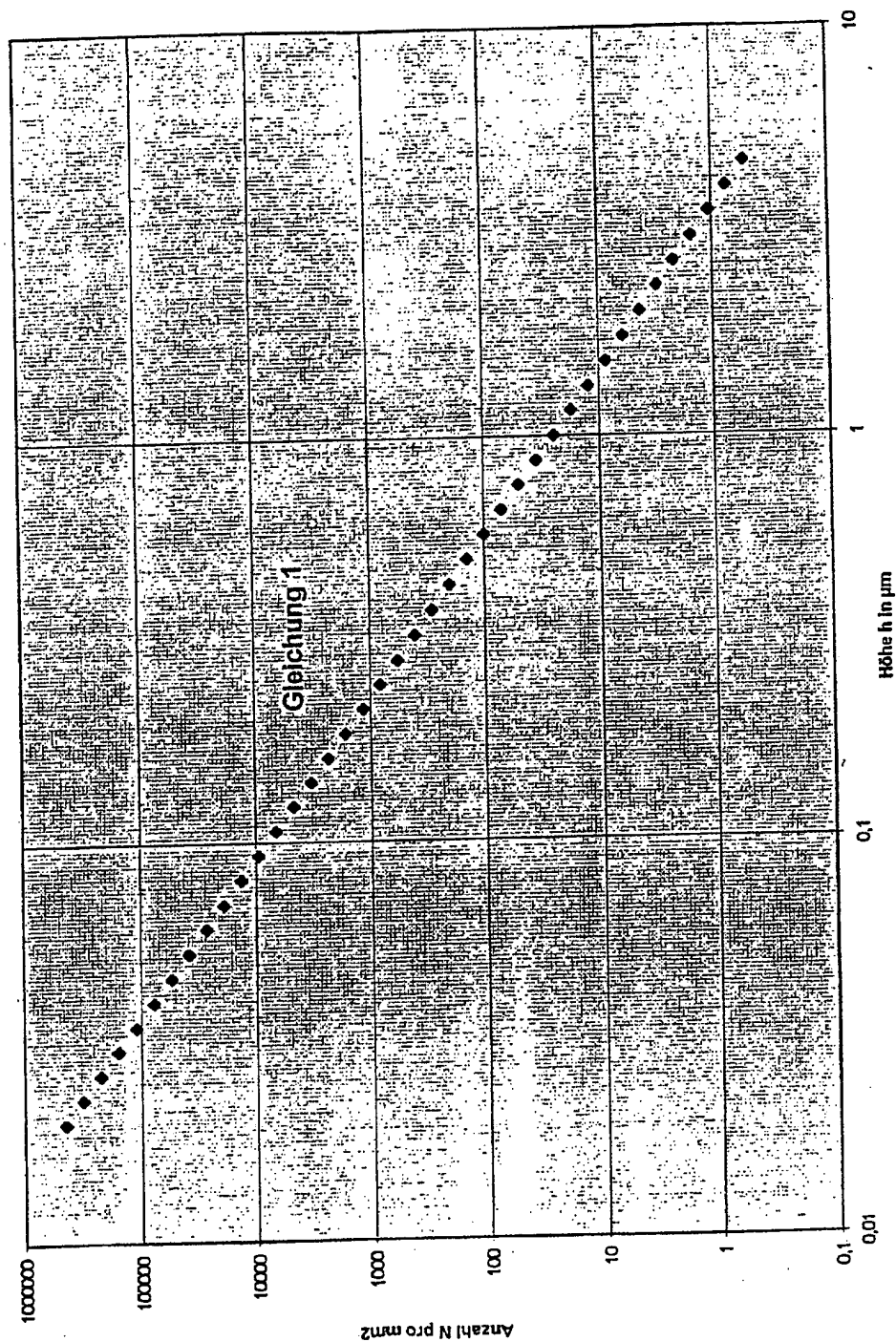


Sauerstoffbarriere OTR: $3,2 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ b bar}$
Rauhigkeitswert R_a 8 nm

Figur 1b: Schlechte Sauerstoffbarriere

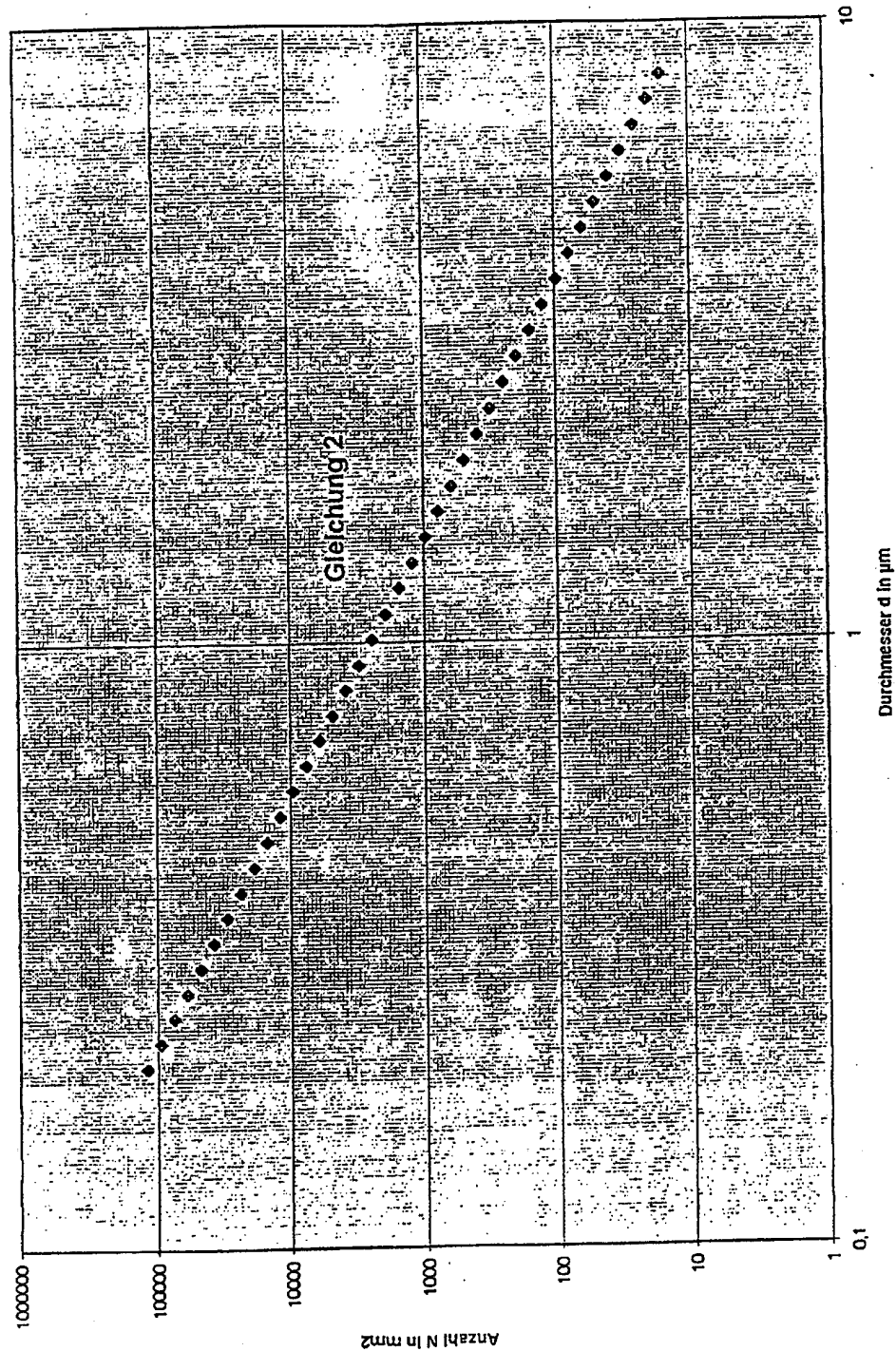
Figur 2 a

Verteilung der Erhebungen/Vorsprünge

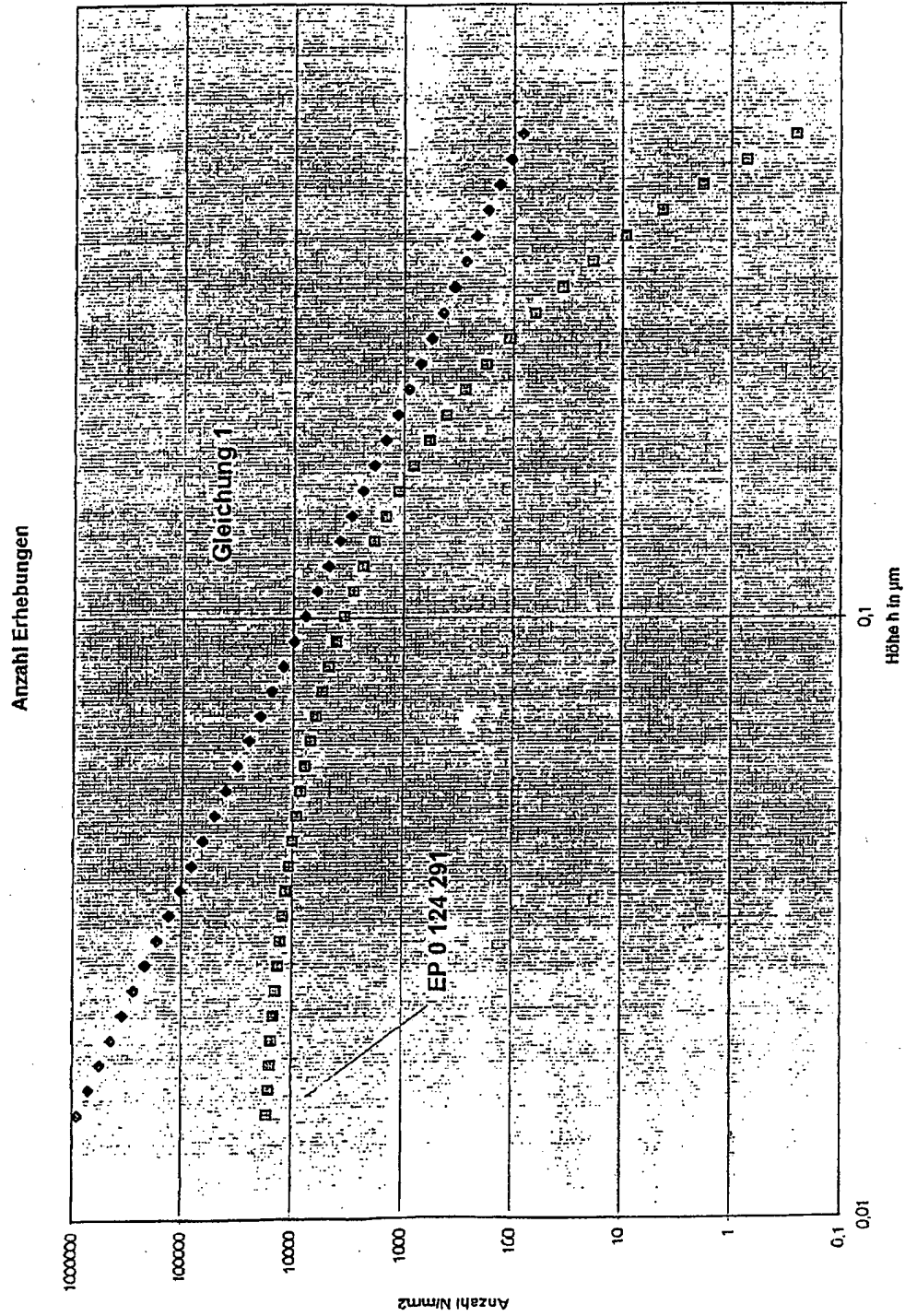


Figur 2b

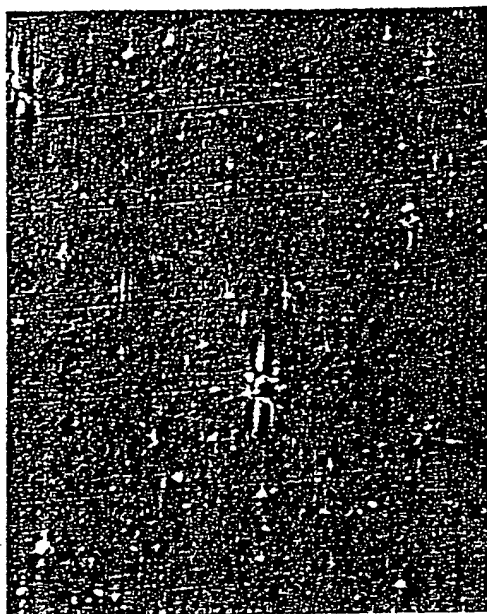
Verteilung der Erhebungen/Vorsprünge



Figur 3

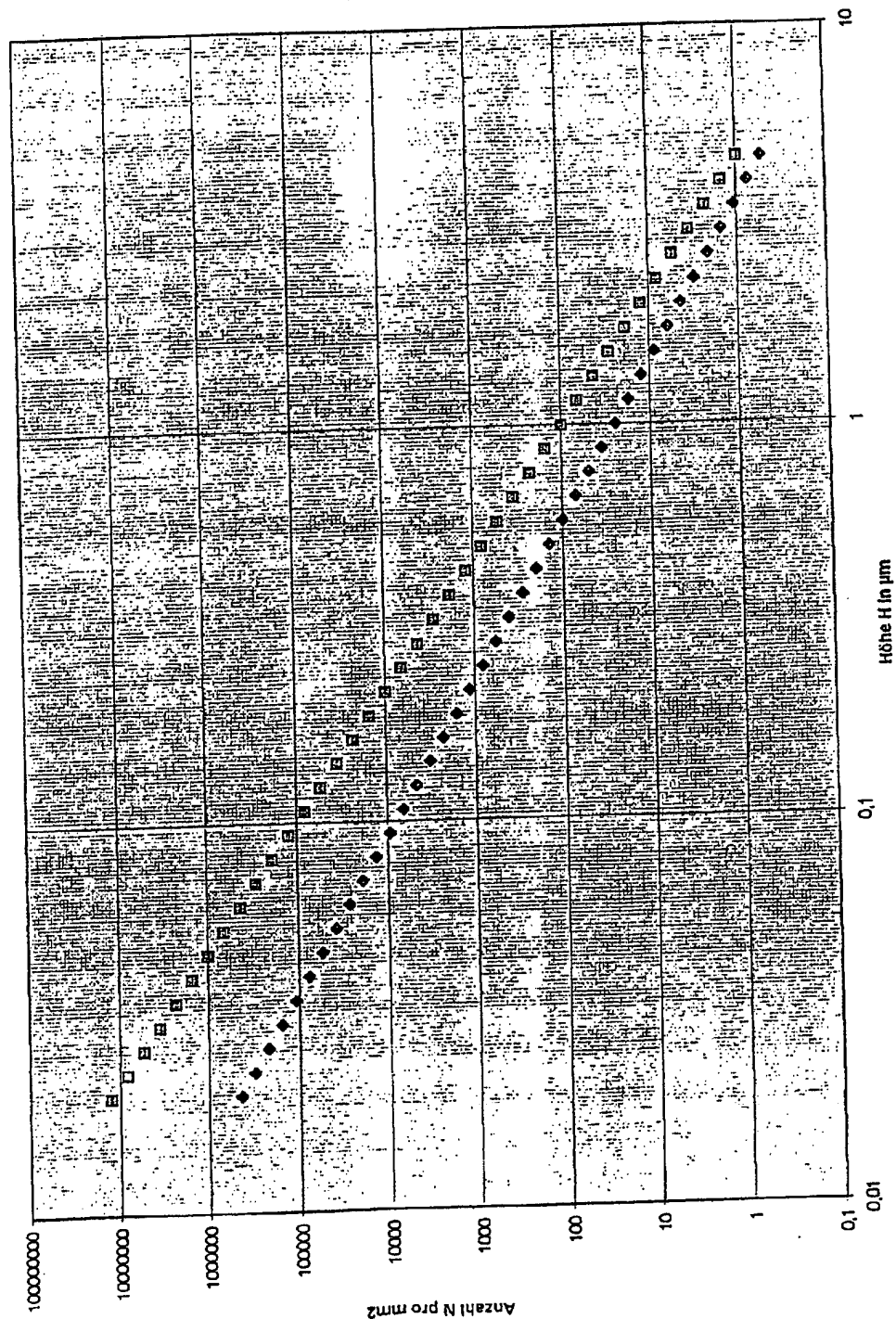


Figur 4



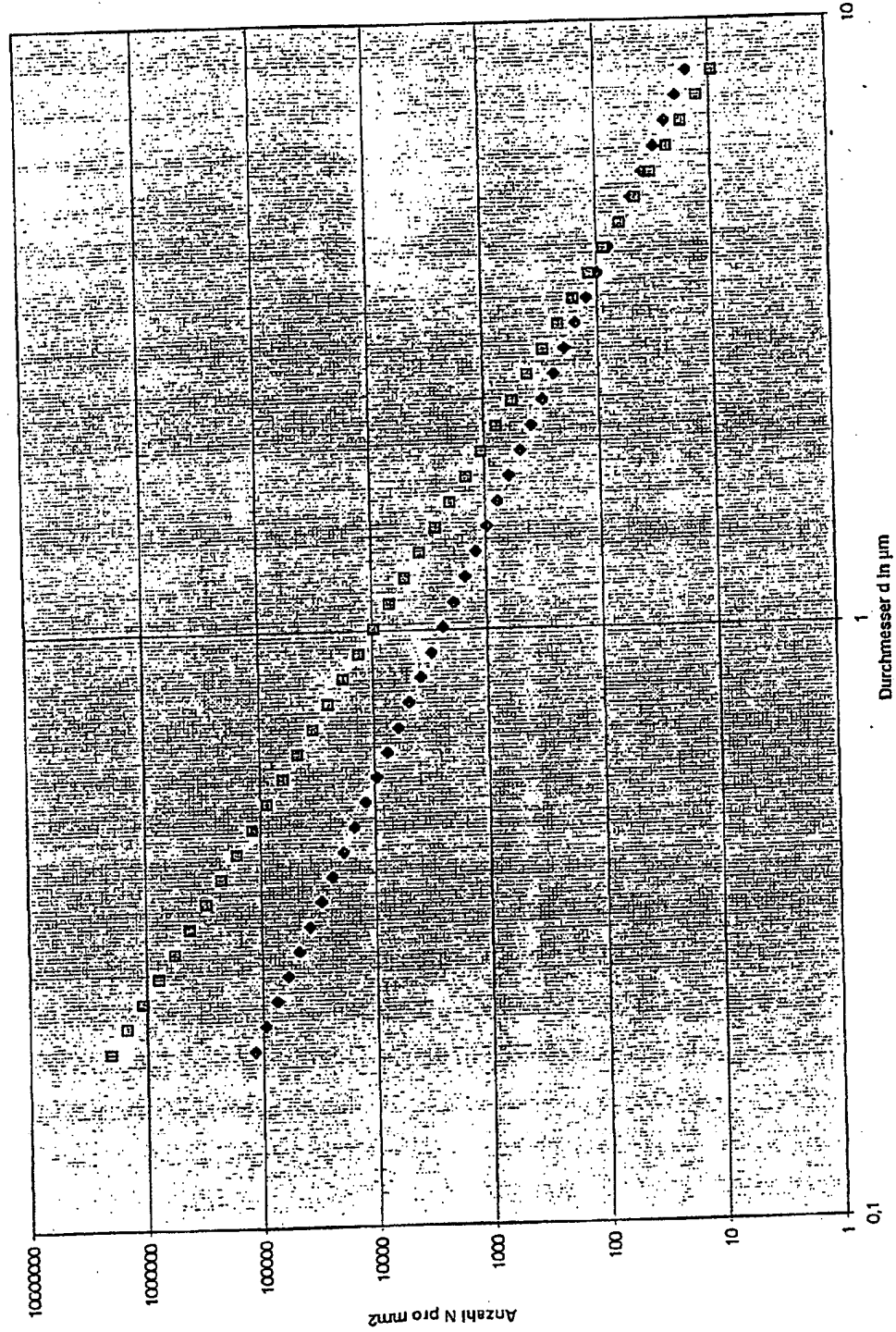
Figur 5 a

Verteilung der Erhebungen/Vorsprünge

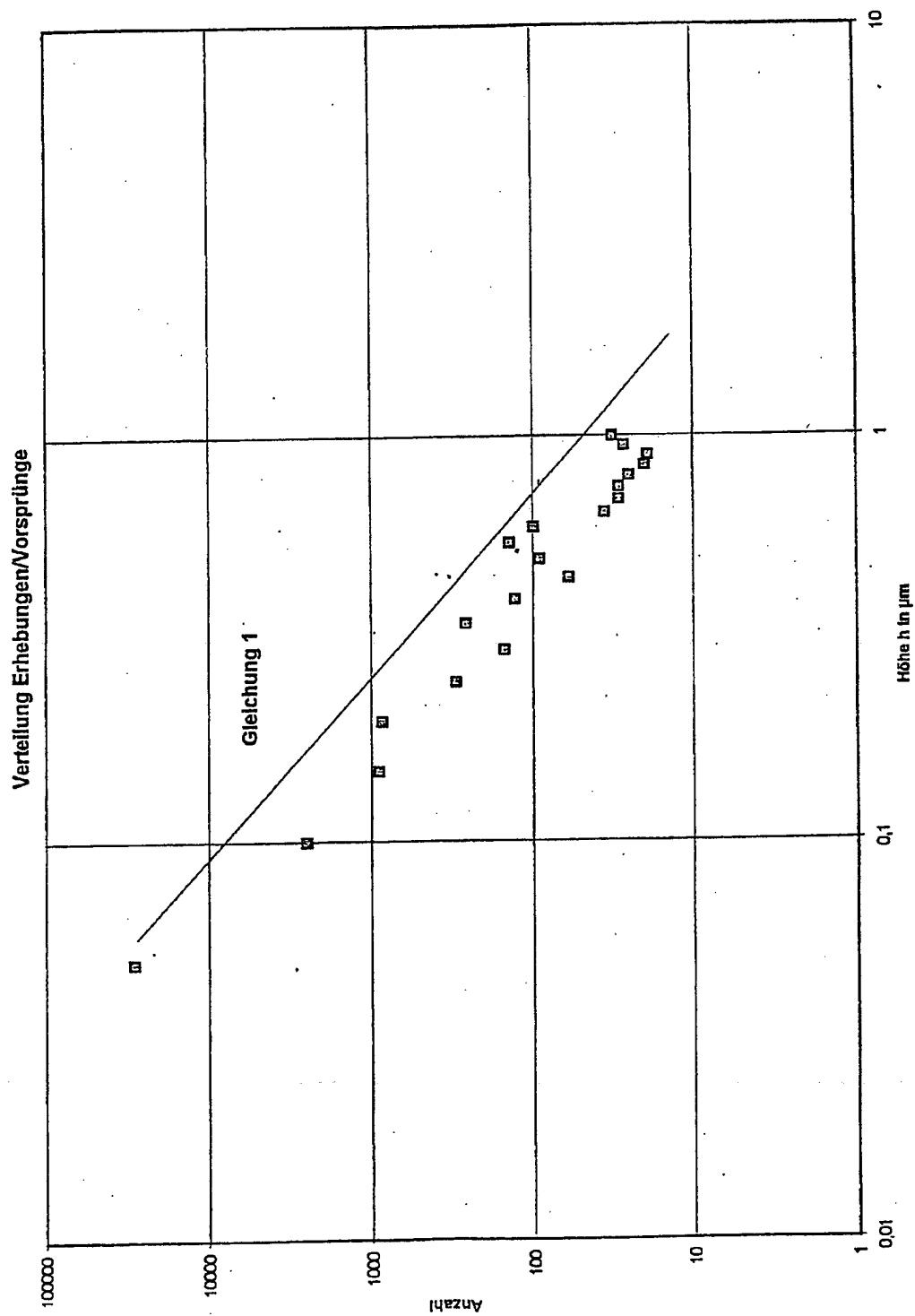


Figur 5 b

Verteilung der Erhebungen/Vorsprünge



Figur 6



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.